

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(19)

(11) Publication number: **200**

Generated Document

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **2001207040**(51) Intl. Cl.: **B41J 2/05**(22) Application date: **06.07.01**

(30) Priority:	(71) Applicant: MACROBLOCK INC
(43) Date of application publication: 29.01.03	(72) Inventor: YANG LI-CHANG YANG YUN-LUNG WANG HUNG-TSUNG
(84) Designated contracting states:	(74) Representative:

**(54) DEVICE FOR
CONTROLLING AND
DISCRIMINATING
ELECTRIC RESISTANCE OF
PRINTING HEAD**

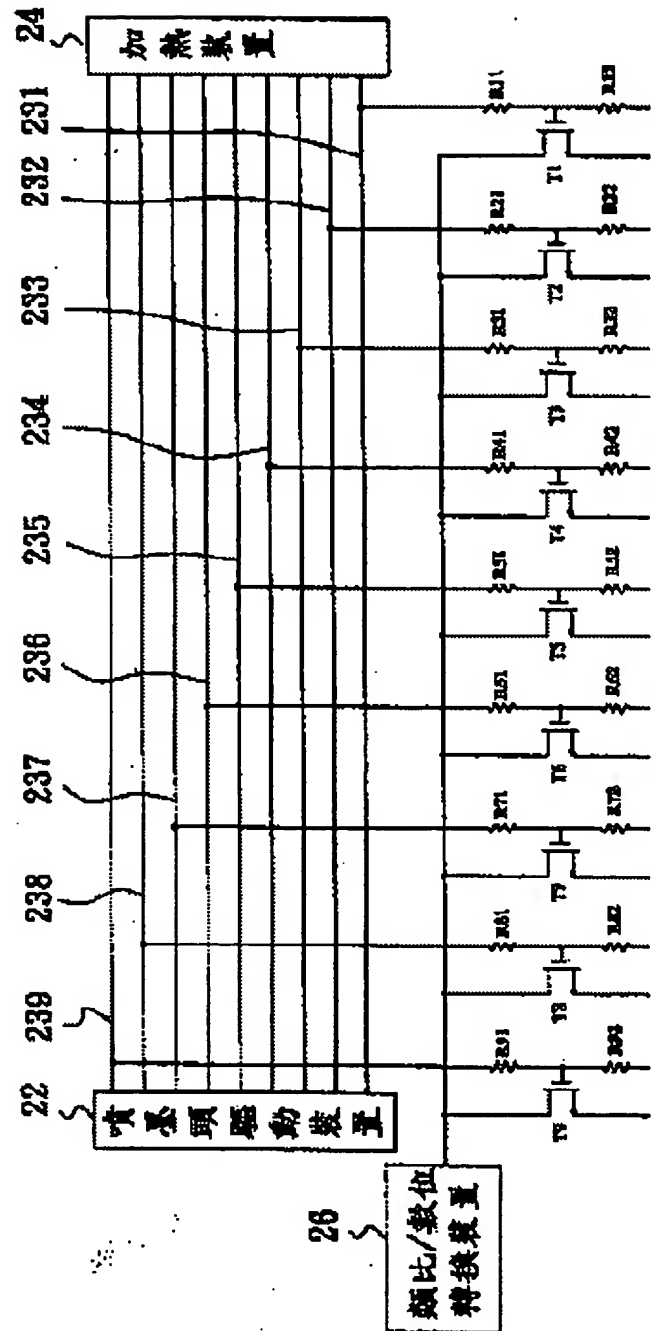
(57) Abstract:


PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device for controlling and discriminating an electric resistance of a printing head which discriminates whether or not the printing head conforms to an ink jet printer body.

SOLUTION: The device is primarily constituted of a plurality of discrimination units. Each unit includes a transistor, a first electric resistance and a second electric resistance. A countless number of discrimination forms can be provided by adjusting resistance values of the first electric resistance and the second electric resistance without effects onto existing manufacturing processes, and a defective phenomenon of a discrimination

number overlap is eliminated.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO



THOMSON

DELPHION

[RESEARCH](#)
[PRODUCTS](#)
[INSIDE DELPHION](#)

[Log Out](#)
[Work Files](#)
[Saved Searches](#)

[My Account](#)
[Products](#)

[Search: Quick/Number Boolean Advanced](#)


The Delphion Integrated View

Buy Now: ☒ PDF | [More choices...](#)

Tools: [Add to Work File](#) | [Create new W](#)

View: [INPADOC](#) | **Jump to:** [Top](#)

Go to: [Derwent...](#)



Title: JP2003025575A2: DEVICE FOR CONTROLLING AND DISCRIMINATING ELECTRIC RESISTANCE OF PRINTING HEAD

Country: JP Japan

Kind: A2 Document Laid open to Public inspection

Inventor: YANG LI-CHANG;
 YANG YUN-LUNG;
 WANG HUNG-TSUNG;

Assignee: MACROBLOCK INC
[News, Profiles, Stocks and More about this company](#)

Published / Filed: 2003-01-29 / 2001-07-06

Application Number: JP2001000207040

IPC Code: B41J 2/05;

Priority Number: 2001-07-06 JP2001000207040

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device for controlling and discriminating an electric resistance of a printing head which discriminates whether or not the printing head conforms to an ink jet printer body.

SOLUTION: The device is primarily constituted of a plurality of discrimination units. Each unit includes a transistor, a first electric resistance and a second electric resistance. A countless number of discrimination forms can be provided by adjusting resistance values of the first electric resistance and the second electric resistance without effects onto existing manufacturing processes, and a defective phenomenon of a discrimination number overlap is eliminated.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

Family: None

Other Abstract Info: DERABS G2003-193767



[Nominate](#)

[this for the Gallery...](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-207040

(P2001-207040A)

(43)公開日 平成13年7月31日(2001.7.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	3 E 0 6 1
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	1 0 4 A 4 F 0 7 1
B 6 5 D 8/16		B 6 5 D 8/16	4 F 1 0 0
C 0 8 G 63/86		C 0 8 G 63/86	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18	C F D 4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-16565(P2000-16565)

(22)出願日 平成12年1月26日(2000.1.26)

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 伊串 英基

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東

洋紡績株式会社犬山工場内

(72)発明者 清水 秀紀

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東

洋紡績株式会社犬山工場内

(74)代理人 100091683

弁理士 ▲吉▼川 俊雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属板ラミネート用ポリエステル系フィルム、フィルムラミネート金属板、および金属容器

(57)【要約】

【課題】 本発明は、清涼飲料水、ビール、缶詰等の食料品用として使用される金属容器の腐食防止等の目的で使用されるポリエステル系フィルム、該フィルムを金属板にラミネートしたフィルムラミネート金属板、および該フィルムラミネート金属板より収容部を形成してなる金属容器を提供する。

【解決手段】 ポリエステル系樹脂からなるポリエステル系フィルムにおいて、80℃における金属板平面に対する動摩擦係数が0.45以下であり、かつエチレンテレフタレート環状三量体含有量が0.7重量%以下であって、125℃で30分間の水への溶出処理によるエチレンテレフタレート環状三量体、アンチモン、およびゲルマニウムの溶出濃度が下記式1および式2を満たすことを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステル系フィルム。

CT ≤ 700 式1

A + B ≤ 100 式2

(上記式中、CTはエチレンテレフタレート環状三量体の溶出濃度(μg/kg)、Aはアンチモンの溶出濃度

(μg/kg)、Bはゲルマニウムの溶出濃度(μg/kg)を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル系樹脂からなるポリエステル系フィルムにおいて、80℃における金属板平面に対する動摩擦係数が0.45以下であり、かつエチレンテレフタレート環状三量体含有量が0.7重量%以下であって、125℃で30分間の水への溶出処理によるエチレンテレフタレート環状三量体、アンチモン、およびゲルマニウムの溶出濃度が下記式1および式2を満たすことを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステル系フィルム。

$$CT \leq 700$$

式1

$$A + B \leq 100$$

式2

(上記式中、CTはエチレンテレフタレート環状三量体の溶出濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)、Aはアンチモンの溶出濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)、Bはゲルマニウムの溶出濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)を表す。)

【請求項2】 金属板を基材とし、該基材の少なくとも片面に請求項1記載の金属板ラミネート用ポリエステル系フィルムをラミネートしてなるフィルムラミネート金属板。

【請求項3】 請求項2記載のフィルムラミネート金属板により収容部の一部あるいは全部を形成してなる金属容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、清涼飲料水、ビール、缶詰等の食品品用として使用される金属容器の腐食防止等の目的で使用されるポリエステル系フィルム、該フィルムを金属板にラミネートしたフィルムラミネート金属板、および該フィルムラミネート金属板より収容部

【0002】

【従来の技術】従来、金属缶などの金属容器は、腐食防止方法としてその内面および/または外面に、主として熱硬化性樹脂からなる塗料を塗布し、塗膜を形成していた。

【0003】上記のように、熱硬化性樹脂塗料を塗装する方法においては、その多くは溶剤型塗料を用いるが、塗膜の形成には150～250℃で数分という高温・長時間の加熱による焼き付け処理が必要であり、かつ焼き付け処理時に多量の有機溶剤が飛散するため、工程の簡素化や有機溶剤の飛散防止等の改良が要望されていた。

【0004】また、前述のような条件で形成される塗膜中には、結果的に少量の有機溶剤が残存することも避けられず、例えば収容部の内面に上記塗膜を形成した金属缶に食品品を充填した場合、残存した有機溶剤が収容された食品品に移行し、食品品の味や臭いに悪影響を及ぼすことがあった。さらに、塗料中に含まれる添加剤や架橋反応の不完全さに起因する低分子量物質が食品品に移行し、前述の残存有機溶剤の場合と同様の悪影響を及ぼ

すこともあった。

【0005】他の腐食防止方法として、ポリプロピレンフィルム等のポリオレフィン系フィルムやポリエステル系フィルムなどの熱可塑性樹脂フィルムを、加熱したティンフリースチール等の金属板にラミネートしたフィルムラミネート金属板より収容部を形成して金属容器とする方法もあった。

【0006】上記のような熱可塑性樹脂フィルムを用いる方法により、工程の簡素化や有機溶剤の飛散防止という問題は解決できるが、熱可塑性樹脂フィルムとして、例えばポリエチレンやポリプロピレンのようなポリオレフィン系フィルムを用いた場合は、耐熱性に劣るため製缶などの収容部形成工程での熱履歴や、収容部形成後のレトルト処理等の熱履歴を受けた場合、フィルムラミネート金属板からフィルムが剥離することがある。さらに、フィルム製造工程において発生する低分子量物質の移行によって、食品品の味や臭いに悪影響が生じていた。

【0007】一方、熱可塑性樹脂フィルムとして、耐熱性に優れたポリエステル系フィルムを用いた場合は、上記ポリオレフィン系フィルムのような熱履歴によるフィルム剥離という問題は改善し、また、ポリオレフィン系フィルムに比べてフィルム製造工程における低分子量物質の生成も少ないため、該低分子量物質の移行による食品品の味や臭いへの影響も生じにくく、フレーバー保存性に優れている。

【0008】しかし、ポリエチレンテレフタレートを主成分としたポリエステル系フィルムには、フィルムを構成するポリエステル系樹脂の重合工程やフィルム形成工程で生成する低分子量化合物、所謂、エチレンテレフタレート環状三量体を主体とするオリゴマー（以下、オリゴマーということもある）が含まれており、やはりこのようなオリゴマーがフィルムから溶出して食品品に移行することで食品品の味や臭いに変化を起こしたり、フィルムの表面に析出して外観を損ねるという問題が残っていた。

【0009】さらに、ポリエチレンテレフタレートを主成分としたポリエステル系フィルムには、フィルムを構成するポリエステル系樹脂の重合工程で添加する重合触媒としての金属類が含まれており、このような金属類もフィルムから溶出して食品品に移行することで食品品の味や臭いに変化を起こすという問題もあった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、オリゴマーや金属類の溶出による収容物への影響が防止された金属容器を製造するための金属板ラミネート用ポリエステル系フィルム、該フィルムを金属板にラミネートしたフィルムラミネート金属板、および該フィルムラミネート金属板より収容部の一部あるいは全部を形成してなる金属容器を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリエステル系樹脂からなるポリエステル系フィルムにおいて、80℃における金属板平面に対する動摩擦係数が0.45以下であり、かつエチレンテレフタレート環状三量体含有量が0.7重量%以下であって、125℃で30分間の水への溶出処理によるエチレンテレフタレート環状三量体、アンチモン、およびゲルマニウムの溶出濃度が下記式1および式2を満たすことを特徴とする金属板ラミネート用ポリエステル系フィルム、金属板を基材とし、該

CT ≤ 700

式1

A + B ≤ 100

式2

(上記式中、CTはエチレンテレフタレート環状三量体の溶出濃度(μg/kg)、Aはアンチモンの溶出濃度(μg/kg)、Bはゲルマニウムの溶出濃度(μg/kg)を表す。)

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明の金属板ラミネート用ポリエステル系フィルム(以下、ポリエステル系フィルムと略することもある。)を形成するポリエステル系樹脂は、主としてポリカルボン酸と多価アルコールが重縮合されてなるポリエステルを主体とし、フィルム形成した場合に後述のような動摩擦係数、および125℃で30分間の水への溶出処理によるエチレンテレフタレート環状三量体、アンチモン、およびゲルマニウムの溶出濃度範囲を呈し、かつエチレンテレフタレート環状三量体含有量を0.7重量%以下とすることが可能なものであれば、その構成は特に限定されない。

【0013】上記ポリカルボン酸成分としては、ジカルボン酸が挙げられる。ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。

【0014】また、上記多価アルコール成分としては、グリコールが挙げられる。グリコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ドデカンメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール；シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール；ビスフェノール誘導体のエチレンオキサイド付加体等の芳香族ジオー

ル等が挙げられる。

【0015】本発明のポリエステル系フィルムを形成するポリエステル系樹脂を主として構成するポリエステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸から選ばれるジカルボン酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオールから選ばれるグリコールとが重縮合されてなるポリエステルであることが好ましい。なお、上記ポリエステルは、1種を単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

【0016】また、上記ポリエステルは、フィルムの力学特性の点から、好ましくは極限粘度が0.5~1.5であるのがよく、より好ましくは0.55~1.2であるのがよい。

【0017】本発明のポリエステル系フィルムは、80℃における金属板平面に対する動摩擦係数が0.45以下となるようにする必要がある。本発明のポリエステル系フィルムが、80℃における金属板平面に対する動摩擦係数が0.45以下となるようにする方法は特に限定されないが、好ましくは、本発明のポリエステル系フィルムを形成するポリエステル系樹脂に架橋高分子粒子および/または無機微粒子を含有させる方法がよい。なお、後述のように本発明のポリエステル系フィルムを多層構成とする場合は、少なくとも一方の最外層が、架橋高分子粒子および/または無機微粒子を含有するポリエステル系樹脂から形成されるのがよい。架橋高分子粒子および/または無機微粒子を含有することにより、滑り性が向上し、本発明のポリエステル系フィルムをラミネートしてなるフィルムラミネート金属板を成形して、金属容器を製造する場合などの加工性を良好にすることができ、ポリエステル系フィルム表面の耐疵付き性(耐スクラッチ性)を付与することができる。上記架橋高分子粒子および/または無機微粒子は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】上記架橋高分子粒子としては、ポリエステル系樹脂の溶融成形時の温度に耐え得る耐熱性を有するものであれば特に制限はなく、そのような架橋高分子粒子を形成する材料としては、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル等のアクリル系単量体、スチレンやアルキル置換スチレン等のスチレン系単量体等と、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、エチレングリコールジメタアクリレート、トリメチロールプロパントリメチルアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメチルアクリレート等の架橋性単量体との共重合体；メラミン系樹脂；ベンゾグアナミン系樹脂；フェノール系樹脂；シリコン系樹脂等が挙げられる。本発明で使用する架橋高分子粒子は、上記のような材料より、従来公知の乳化重合法や懸濁重合法等により製造することができる。また、架橋高分子粒子の粒子径や粒径分布を調整するために、粉碎や分級等を行ってもよい。本発明で使用する架橋高分子粒

10

20

30

40

50

子の形状は特に限定されない。

【0019】上記無機微粒子としては、ポリエステル不溶性で、かつ不活性なものであれば特に制限はなく、具体的には、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化チタン等の金属酸化物；カオリン、ゼオライト、セリサイト、セピオライト等の複合酸化物；硫酸カルシウム、硫酸バリウム等の硫酸塩；リン酸カルシウム、リン酸ジルコニウム等のリン酸塩；炭酸カルシウム等の炭酸塩等を挙げることができる。これらの無機微粒子は天然物であっても合成品であってもよい。また、上記無機微粒子の形状も特に制限はない。

【0020】本発明で使用する上記のような架橋高分子粒子および／または無機微粒子の粒子径は特に限定されないが、好ましくは0.5～5μm、より好ましくは0.8～4μmであるのがよい。粒子径が0.5μm未満であると、高温下でのポリエステル系フィルムの金属平面に対する滑り性の向上効果が小さくなって、加工性の向上が見られず、フィルムに疵がつきやすくなり、5μmを超えると、滑り性の向上効果が飽和する一方、粒子の脱落が起こりやすくなったり、フィルム形成時にフィルムの破断を引き起こしやすくなる。

【0021】本発明において、ポリエステル系樹脂中の架橋高分子粒子および／または無機微粒子の含有量は特に限定されないが、好ましくはポリエステル系樹脂全量に対して0.3～5重量%、より好ましくは0.5～3重量%であるのがよい。架橋高分子粒子および／または無機微粒子の含有量が、0.3重量%未満であると高温下でのポリエステル系フィルムの金属平面に対する滑り性の向上効果が小さくなって、加工性の向上が見られず、フィルムに疵がつきやすくなり、5重量%を超えると、滑り性の向上効果が飽和する一方、フィルム形成性が低下しやすい。なお、後述のように本発明のポリエステル系フィルムを多層構成とする場合は、架橋高分子粒子および／または無機微粒子を含有する層を構成するポリエステル系樹脂中の上記粒子含有量が上記範囲内となるようにすればよい。

【0022】本発明において、ポリエステル系樹脂中への架橋高分子粒子および／または無機微粒子の配合は、ポリエステル系樹脂の主構成成分であるポリエステルの製造工程で行ってもよいし、ポリエステル系樹脂の配合過程で上記成分を加えて熔融混練してもよい。また、架橋高分子粒子および／または無機微粒子の含有量が希望の値よりも大きいポリエステル系樹脂を製造し、これをマスターバッチとして、これらの粒子を含まないか、または希望の含有量よりも少ないポリエステル系樹脂と共に熔融混練することも可能である。

【0023】本発明のポリエステル系フィルムを形成するポリエステル系樹脂は、好ましくは融点が200℃から260℃、さらに240～260℃の範囲にあることが好ましい。融点が200℃未満であると、本発明のポ

リエステル系フィルムをラミネートしてなるフィルムラミネート金属板を成形して、金属容器を製造する場合などの耐熱性が不十分になりやすい。融点が260℃を超えると、コストが上昇する

【0024】本発明のポリエステル系フィルムを形成するポリエステル系樹脂は、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、潤滑剤、結晶核剤等の添加剤を含有することができる。

【0025】本発明のポリエステル系フィルムは、上記ポリエステル系樹脂をフィルム形状に成形して得られる。フィルム成形方法は特に限定されず、Tダイなどを使用した押し出し成形による方法等が挙げられる。

【0026】本発明のポリエステル系フィルムは、未延伸フィルムであっても延伸フィルム（一軸延伸フィルムおよび二軸延伸フィルム）であってもよいが、好ましくは二軸延伸フィルムであるのがよい。二軸延伸フィルムとすることにより、ポリエステル系フィルムが本来具備するバリアー性などのフレーバー保持性をさらに優れたものにすることができる。フィルムの二軸延伸方法としては特に限定されず、公知の二軸延伸法（同時または逐次等）を使用することができる。この場合、縦方向の延伸倍率としては、好ましくは2～5倍、より好ましくは2.5～4倍であるのがよく、縦方向延伸時の延伸温度としては、好ましくは80～120℃、より好ましくは90～110℃であるのがよい。横方向の延伸倍率としては、好ましくは2～5倍、より好ましくは2.5～4倍であるのがよく、横方向延伸時の延伸温度としては、好ましくは80～120℃、より好ましくは90～110℃であるのがよい。

【0027】本発明のポリエステル系フィルムの厚みは特に限定されないが、4～65μmの範囲であるのが好ましく、5～30μmの範囲であるのがより好ましい。厚みが4μm未満であるとバリアー性に劣り、本発明のポリエステル系フィルムをラミネートしてなるフィルムラミネート金属板の耐食性が低下する。一方85μmを超えると、コストが上昇する。

【0028】本発明のポリエステル系フィルムは、単層であっても多層であってもよい。本発明のポリエステル系フィルムが多層である場合、各層は同一の構成のポリエステル系樹脂から形成されていても、異なる構成のポリエステル系樹脂から形成されていてもよい。本発明のポリエステル系フィルムが多層である場合、積層方法は、特に限定されず、例えば、多層押し出し法、押し出しラミネート法等が使用できる。

【0029】本発明のポリエステル系フィルムは、エチレンテレフタレート環状三量体含有量を0.7重量%以下とする必要がある。本発明のポリエステル系フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量を0.7重量%以下とする方法としては、例えば、ポリエステル系樹脂をフィルム形状に成形後に水や有機溶剤等により

フィルム中から抽出除去する方法、ポリエステル系樹脂の主構成成分であるポリエステルとしてエチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルを使用する方法が挙げられる。エチレンテレフタレート環状三量体含有量の少ないポリエステルを製造する方法としては、例えば減圧加熱処理法、固相重合法、水や有機溶剤等による抽出法、およびこれらの方法を組合せた方法等を挙げることができる。本発明のポリエステル系フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量は、好ましくは0.5重量%以下であるのがよい。本発明のポ

【0030】本発明のポリエステル系フィルムは、125℃で30分間の水への溶出処理によるエチレンテレフタレート環状三量体、アンチモン、およびゲルマニウムの溶出濃度が下記式1および式2を満たす必要がある。

$$CT \leq 700$$

式1

$$A + B \leq 100$$

式2

(上記式中、CTはエチレンテレフタレート環状三量体の溶出濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)、Aはアンチモンの溶出濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)、Bはゲルマニウムの溶出濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)を表す。)

エチレンテレフタレート環状三量体の溶出濃度が、700 $\mu\text{g}/\text{kg}$ を超えると、本発明のポリエステル系フィルムをラミネートしてなるフィルムラミネート金属板により収容部の一部あるいは全部を形成した金属容器において、収容物のフレーバーなどの保護性が低下する。また、アンチモンおよびゲルマニウムの溶出濃度が100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ を超える場合も、本発明のポリエステル系フィルムをラミネートしてなるフィルムラミネート金属板により収容部の一部あるいは全部を形成した金属容器において、収容物のフレーバーなどの保護性が低下する。

【0031】本発明のポリエステル系フィルムは、125℃で30分間の水への溶出処理によるエチレンテレフタレート環状三量体溶出濃度が、好ましくは下記式3を満たすのが好ましい。

$$CT \leq 500$$

式3

(上記式中、CTはエチレンテレフタレート環状三量体の溶出濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)を表す。)

【0032】また、本発明のポリエステル系フィルムは、125℃で30分間の水への溶出処理によるアンチモン、およびゲルマニウムの溶出濃度が下記式4を満たすのが好ましい。

$$A + B \leq 80$$

式4

(上記式中、Aはアンチモンの溶出濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)、Bはゲルマニウムの溶出濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)を表

す。)

【0033】本発明のポリエステル系フィルムにおいて、125℃で30分間の水への溶出処理によるエチレンテレフタレート環状三量体の溶出濃度が上記式1、好ましくは上記式3を満たすようにする方法としては、例えば、前述のように、ポリエステル系フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量を低下させることに加えて、ポリエステル系樹脂からなる層の外側に熱硬化性樹脂等からなるバリアー層を積層して多層構成とする方法や、延伸等により、ポリエステル系フィルム中のポリエステル分子を配向結晶させ、緻密構造化させて溶出を抑制させる方法等が挙げられる。

【0034】また、本発明のポリエステル系フィルムにおいて、125℃で30分間の水への溶出処理によるアンチモンおよびゲルマニウムの溶出濃度が上記式2、好ましくは上記式4を満たすようにする方法としては、ポリエステル系フィルム中のアンチモン含有量およびゲルマニウム含有量を低下させる方法が挙げられる。ポリエステル系フィルム中のアンチモン含有量およびゲルマニウム含有量を低下させる方法としては主体となるポリエステ

【0035】本発明のポリエステル系フィルムは融点が200℃から260℃、さらに240～260℃の範囲にあることが好ましい。融点が200℃未満であると、本発明のポリエステル系フィルムをラミネートしてなるフィルムラミネート金属板を成形して、金属容器を製造する場合などの耐熱性が不十分になりやすい。融点が260℃を超えると、コストが上昇する

【0036】本発明のポリエステル系フィルムは、金属板を基材とし、該基材の少なくとも片面に本発明のポリエステル系フィルムをラミネートして、フィルムラミネート金属板として使用できる。本発明のポリエステル系フィルムをラミネートしたフィルムラミネート金属板は、成形性に優れ、また、耐食性に優れる上、ラミネートしたフィルムからのエチレンテレフタレート環状三量体や、アンチモン、ゲルマニウムの溶出が軽減されているため、食品等を収容する金属容器材料として好適である。

【0037】上記フィルムラミネート金属板の基材として用いられる金属板としては、特に限定されないが、例えばブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等が挙げられる。また、その厚さは、特に限定されず用途等に応じて適宜設定できるが、食品保存用の缶などの金属容器材料として使用する場合、材料コストや成形などの加工性などに代表される経済性、また材料強度の確保の点から、好ましくは100～1000 μm 、より好ましくは200～500 μm であるのがよい。

【0038】上記フィルムラミネート金属板の製造において、本発明のポリエステル系フィルムを金属板の少なくとも片面にラミネートする方法としては、従来公知の方法が適用でき、特に限定されないが、好ましくはサーマルラミネート法が挙げられ、特に好ましくは金属板を通電加熱させてサーマルラミネートする方法が挙げられる。

【0039】上記フィルムラミネート金属板において、本発明のポリエステル系フィルムは、金属板の両面にラミネートされていてもよい。本発明のポリエステル系フィルムを金属板の両面にラミネートする場合、両面に同時にラミネートしても、逐次ラミネートしてもよい。

【0040】また、上記ポリエステル系フィルムの金属板の表面へのラミネート時に、ポリエステル系フィルムの密着性を更に向上させるために、例えば熱硬化性樹脂を主成分とするような従来公知の接着剤を予め塗布して接着剤層を形成し、該接着剤層を介して、金属板表面にポリエステル系フィルムをラミネートしてもよい。その場合、該接着剤は本発明のポリエステル系フィルム表面に形成しても、基材の金属板表面に形成してもよいが、材料の取扱い性や作業環境などの点から本発明のポリエステル系フィルムに表面に形成するのが好ましい。接着剤層の形成方法は、例えば、従来公知のグラビアコーティング法、リバースロールコーティング法等の方法により接着剤を塗布方法が使用できる。

【0041】上記フィルムラミネート金属板は、該フィルムラミネート金属板を用いて、例えば缶などの金属容器の収容部の一部あるいは全部を形成するのに好適である。収容部の形状は特に限定されないが、例えば清涼飲料水用の容器や缶詰めなどのような円筒状、角柱状、樽状、液体用の瓶のような細口付きのボトル形状等とすることができる。収容部の形成方法も特に限定されず、成形を行う場合には、例えば絞り成形法、しごき成形法、絞りしごき成形法等の公知の方法を使用することができる。成形や打ち抜きなどの方法を組み合わせ、必要に応じて接着などの方法を用いてもよい。また、上記金属容器は収容部のみから構成されていても、収容部以外の他の構成を有していてもよい。

【0042】以下、試験例および実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

試験例

1. 試験方法

(1) フィルムの動摩擦係数の測定

50mm×70mmの接触面積を有する重量1.5kgの滑走子に実施例1のフィルムをセットし、80℃のティンフリースチールの平板表面上を速度250mm/分で滑走させた時の動摩擦係数を測定した。

【0043】(2) フィルム中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量測定

実施例1のフィルムをヘキサフルオロイソプロピルアルコールとクロロホルムの混合溶媒〔ヘキサフルオロイソプロピルアルコール/クロロホルム=2/3(V/V)〕に溶解した後、メタノールによりポリエステルを沈殿させ、沈殿物を濾別する。濾液を蒸発乾固して得られた蒸発乾固物をジメチルホルムアミドに溶解して溶液とした。当該溶液を液体クロマトグラフィー法で展開して、エチレンテレフタレート環状三量体量を定量し、フィルムを構成するポリエステル系樹脂中のエチレンテレフタレート環状三量体含有量を算出した。

【0044】(3) フィルムを構成するポリエステル系樹脂の融点測定

実施例1のフィルムを300℃で5分間加熱溶融した後、液体窒素で急冷した樹脂組成物10mgを試料とし、該試料を示差走査型熱量計を用いて、10℃/分の速度で昇温した際に現れる結晶融解に基づく吸熱ピークを示す温度を測定した。

【0045】(4) フィルムを構成するポリエステル系樹脂の極限粘度

フェノールとテトラクロロエタンの混合溶媒(重量比でフェノール/テトラクロロエタン=8/4)に、実施例1のフィルムを濃度0.4g/dlとなるように溶解し、ウベローデ型粘度管を用いて、温度30℃で極限粘度を測定した。

【0046】(5) フィルムからのエチレンテレフタレート環状三量体の溶出濃度測定

実施例1のフィルムを、面積277.22cm²となるように裁断し、比抵抗17MΩ⁻¹cm以上の超純水700mlで、125℃で30分間、溶出処理を行った。この溶出液を濾過して濃縮乾固し、ジメチルホルムアミドに再溶解させた溶液を液体クロマトグラフィー法で展開し、エチレンテレフタレート環状三量体量を定量して、溶出処理に用いた水1kgあたりのエチレンテレフタレート環状三量体溶出濃度(μg/kg)を算出した。

【0047】(6) フィルムからのアンチモン(Sb)の溶出濃度測定

上記(5)と同様に溶出処理を行って得た溶出液に硫酸2mlを添加して濃縮し、さらに過酸化水素水を加えて分解し、亜硝酸ナトリウムを加えてSb³⁺とし、ブリリアントグリーンを添加してアンチモンとの青色の錯体を形成させた。これをトルエンで抽出して、抽出液の吸光度法による波長625nmでの吸光度を測定して、アンチモン量を定量し、溶出処理に用いた水1kgあたりのアンチモン溶出濃度(μg/kg)を算出した。

【0048】(7) フィルムからのゲルマニウム(Ge)の溶出濃度測定

上記(5)と同様に溶出処理を行って得た溶出液に硫酸0.5mlを添加して濃縮し、さらに過酸化水素水を加えて分解し、2,3,7-トリヒドロキシ-9-フェニル-6-フルオロンを添加してゲルマニウムとの黄色の

錯体を形成させた。これを、吸光度法による波長505nmでの吸光度を測定して、ゲルマニウム量を定量し、溶出処理に用いた水1kgあたりのゲルマニウム溶出濃度($\mu\text{g}/\text{kg}$)を算出した。

【0049】(8) フィルム表面へのオリゴマー析出の判定

実施例2のフィルムラミネート金属板を、フィルム部分と金属板部分の面積が同一となるよう、100mm×100mmの正方形に裁断し、試料とした。この試料を500ccの蒸留水とともに、125℃で30分間レトルト処理をした後風乾し、フィルム部分の表面の状態をルーペを用いて目視で観察して、下記の基準に基づきオリゴマー析出の有無を判定した。

有：フィルム表面にオリゴマーの結晶が観察される。

無：フィルム表面にオリゴマーの結晶が観察されない。

【0050】(9) 金属容器の耐食性評価

実施例3の金属容器の収容部に食品を充填して密閉し、125℃で30分間レトルト処理をし、40℃で6ヶ月間貯蔵した後、開封し、収容部の内面および外面における腐食の発生を目視で評価した。

【0051】(10) 金属容器のフレーバー保持性評価
上記試験(9)と同様にして、食品を貯蔵した金属容器に収容された食品のフレーバーを貯蔵前の状態と官能試験により、比較した。

【0052】

【実施例】実施例1

平均粒径1.5 μm の凝集タイプのシリカ0.3重量%、およびトリメチロールプロパントリメタアクリレートで架橋した平均粒径3.0 μm の球状のポリメチルメタアクリレート粒子1.0重量%を含有し、抽出法によりエチレンテレフタレート環状三量体含有量を低下させて0.33重量%とした[試験(2)と同様の方法により測定]、極限粘度が0.70の[試験(4)により測定]ポリエチレンテレフタレート97重量部と、ポリエチレンテレフタレート-ポリテトラメチレングリコールエーテルブロック共重合体3重量部とを混合した樹脂組成物(融点250℃[試験(3)により測定])を押出し機で熔融し、ダイを用いて冷却ドラム上に押し出し、未延伸シートを作成した。この未延伸シートを、90℃で縦方向に3.5倍、横方向に3.5倍延伸し、220℃で熱固定して、厚み12 μm の金属板ラミネート用ポリエステル系フィルムを得た。試験(1)により、このフィルムの動摩擦係数を測定したところ、0.28であった。また、試験(2)により、フィルムのエチレンテレフタレート環状三量体含有量を測定したところ、0.38重量%であった。そして試験(5)、(6)、(7)により、エチレンテレフタレート環状三量体溶出濃度、

アンチモン溶出濃度、ゲルマニウム溶出濃度を測定したところ、エチレンテレフタレート環状三量体溶出濃度は100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、アンチモン溶出濃度は1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 、ゲルマニウム溶出濃度は50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ であった。

【0053】実施例2

実施例1の金属板ラミネート用ポリエステル系フィルムの片面に、接着剤として「バイロン」(東洋紡績(株)製、線状飽和ポリエステルからなるポリエステル系接着剤)および硬化剤(日本ポリウレタン工業(株)製、コロネートL)の混合物(重量比で接着剤/硬化剤=93/7)を、グラビアコーティング法により、硬化後の厚さが1.5 μm となるように塗布して接着剤層を形成した。一方、基材として表面を脱脂処理した厚さ190 μm の金属板(ティンフリースチール、新日本製鐵(株)製)を200℃に予熱しておき、該金属板と上記の金属板ラミネート用ポリエステル系フィルムの接着剤層側の面とを密着させ、ゴムロールとゴムロールとの間を、圧力を500N/cm、速度10m/分の条件で通過させた後、急水冷してフィルムラミネート金属板[厚さ203.5 μm (金属板ラミネート用ポリエステル系フィルム/接着剤層/金属板=12 $\mu\text{m}/1.5\mu\text{m}/190\mu\text{m}$)]を得た。得られたフィルムラミネート金属板について、試験(8)によりフィルム表面へのオリゴマー析出の判定を行ったところ、フィルム表面にオリゴマーの析出は観察されなかった。

【0054】実施例3

実施例2のフィルムラミネート金属板を用い、金属板ラミネート用ポリエステル系フィルムが収容部内面を構成するような3ピース缶として製缶した。この3ピース缶(金属容器)の製缶工程での製缶加工性は良好で、仕上がり性も良好であった。試験(9)および試験(10)により、この3ピース缶の耐食性およびフレーバー保持性を評価したところ、耐食性、フレーバー保持性とも良好であり、収容する食品の保護性の点で極めて優れたものであった。

【0055】

【発明の効果】本発明の金属板ラミネート用ポリエステル系フィルムは、フィルムからのオリゴマーや金属類の溶出が軽減されているため、本発明の金属板ラミネート用ポリエステル系フィルムを金属板にラミネートしたフィルムラミネート金属板より収容部を形成してなる金属容器は、フィルムからのオリゴマーや金属類の溶出による収容物への影響が防止され、耐食性に加えて収容物のフレーバー保存性にも優れており、さらには、オリゴマーや金属類の析出による外観への影響も防止されている。また、収容部形成時の加工性、特に成形性も良好であるため、製造時の仕上がり性が良好である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード (参考)

C 0 8 K 3/00

C 0 8 K 3/00

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

(72)発明者 永野 照

愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東
洋紡績株式会社犬山工場内

F ターム (参考) 3E061 AA16 AB06 AB07 AB08 AB13

AC09 AD01 BA02

4F071 AA45 AB11 AC10 AF24Y

AG12 AG36 AH04 AH05 BC01

BC02 CB06 CD07

4F100 AA20H AB01B AB03 AK25H

AK41G AK42A AK42J AK54

AK54J AL02 AL05 BA02

BA03 BA06 BA10A BA13

CA02G CA23 CB02 DA01

GB16 GB23 JB02 JB09A

JK16A JL00 JL01 YY00A

4J002 CF061 DA067 EH146 GH02

4J029 AA01 AA03 AB01 AC04 BA01

BA02 BA03 BA04 BA09 BA10

BD03A BF09 BF18 CA02

CA06 CB04A CB05A CB06A

CB10A CC05A CD03 GA12

JF361 JF471 KJ02